

COMPOSITION FOR CHEMICAL PLATING

Patent number: JP58189365
Publication date: 1983-11-05
Inventor: KONAGA NORIYUKI; WADA MASATOSHI; MORITSU YUKIKAZU; YAMADA KOUJI
Applicant: OKUNO CHEM IND CO
Classification:
- international: C04B41/46; C04B41/50; C04B41/51; C04B41/82; C04B41/85; C04B41/88; C23C18/18; C04B41/45; C04B41/82; C04B41/85; C04B41/88; C23C18/18; (IPC1-7): C04B41/06; C23C3/02
- european: C04B41/46; C04B41/50F; C04B41/51H; C04B41/51V; C04B41/82; C04B41/85; C04B41/88; C23C18/18B
Application number: JP19820071997 19820428
Priority number(s): JP19820071997 19820428

Also published as: EP0092601 (A1)**Report a data error here****Abstract of JP58189365**

PURPOSE: To form a metallic conductor film on a ceramic substrate, by using a composition consisting of a specified amount of Pd or a Pd compound which is soluble in an org. solvent or has a specified particle size or below as a catalyst metal and of a specified amount of an org. solvent or vehicle which dissolves or disperses the catalyst metal.
CONSTITUTION: This composition for chemical plating consists of 0.01-25wt% Pd or ≥ 1 kind of Pd compound which is soluble in an org. solvent or has $\leq 5\mu\text{m}$ particle size as a catalyst metal and of 75-99.99wt% org. solvent or vehicle which dissolves or disperses the catalyst metal. Palladium acetate, palladium propionate, palladium oxalate or the like is used as the Pd compound, dichloromethane, acetone, acetonitrile or the like as the latter org. solvent, and methyl methacrylate, butyl methacrylate or the like as the org. vehicle.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

⑬ 日本国特許庁 (JP)

⑭ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭58-189365

⑮ Int. Cl.³
C 23 C 3/02
C 04 B 41/06

識別記号
1 0 2

庁内整理番号
7011-4K
8216-4G

⑯ 公開 昭和58年(1983)11月5日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 6 頁)

⑭ 化学メッキ用組成物

⑰ 特 願 昭57-71997

⑱ 出 願 昭57(1982)4月28日

⑲ 発 明 者 小永宜之
大阪市旭区新森1-7-3-85
0

⑳ 発 明 者 和田正敏

岸和田市上松町1198-2

㉑ 発 明 者 森津幸和

西宮市高木西町14-26

㉒ 発 明 者 山田浩司

柏原市国分東条町9-13

㉓ 出 願 人 奥野製薬工業株式会社
大阪市東区道修町3の23

㉔ 代 理 人 弁理士 三枝英二 外2名

明 細 書

発明の名称 化学メッキ用組成物

特許請求の範囲

- ① (a)有機溶媒に可溶であるか又は粒径0.5 μ m以下のパラジウム及びパラジウム化合物から選択された少なくとも1種の触媒金属0.01-25重量%

及び

- (b)上記触媒金属を溶解乃至分散させる有機溶媒もしくは有機ジヒクル75-99.99重量%

から成りセラミックス基材上に化学メッキにより金属導体被膜を形成させるための化学メッキ用組成物。

発明の詳細な説明

本発明は化学メッキ用組成物、詳しくはセラミックス基材上に化学メッキにより金属導体被膜を形成させるためのアンダーコート用組成物に関する。

セラミックスは本来化学メッキ感受性を有しておらず、従つてこれを基材としその表面に化学メッキにより金属導体被膜を形成させる場合、該基材表面の活性化即ち触媒付与が必要である。従来かかる活性化手段としては、主として(1)基材を塩化第一錫の塩酸水溶液に浸漬して感受性を付与し、次いで塩化パラジウム水溶液で活性化する方法、(2)ガラス粉末中に塩化パラジウム等の触媒金属を混合した組成物を基材表面に施工し焼付ける方法、及び(3)熱硬化型または紫外線硬化型樹脂に塩化パラジウム等の触媒金属を混合した組成物を基材表面に施工し硬化させる方法が知られている。しかしながら上記(1)の方法は任意の箇所のみ化学メッキを施す場合、予め基材表面の金属導体不要部分をマスキングしなければならない不利がある。また(2)及び(3)の方法は基材表面と化学メッキによる金属導体被膜との間にガラスあるいは樹脂の層を介在させることを必須としており、このガラス

あるいは樹脂によつて焼付温度や硬化温度が制約されてしまう欠点を有している。

上記現状に鑑み、本発明者らは、容易に施工でき、焼成温度に制約を受けず、しかもセラミツク基材の任意の表面を活性化でき、この箇所のみ化学メッキにより、金属導体被膜を形成できる、アンダーコート用組成物を提供することを目的として種々研究を重ねた。その過程で従来より触媒金属として汎用されている金属パラジウム粉末を有機ジヒクルに配合してセラミツク基材上に施工焼成し、その上に化学メッキを施したがこの場合基材表面に化学メッキによる金属導体被膜が形成されるのみで、両層は実質的に密着性を有しておらず、金属導体被膜は容易に剝離され、実用できないことが認められた。しかるに引き続く研究において、上記金属パラジウム粉末にある種の処理を施しこれを微粉末として用いた所、この金属パラジウム微粉末のアンダーコート層上には実用上

組成物

に係る。

本発明の化学メッキ用アンダーコート組成物は、液状形態を有し、スクリーン印刷等の各種塗料塗布方法に準じて容易に基材とするセラミツク表面の任意の位置に印刷乃至塗布することができる。しかもこの印刷乃至塗布面上には、引き続く若干の加熱操作（乾燥乃至焼成）を行なつた後、化学メッキにより極めて優れた密着性を有し且つ鮮明な金属導体被膜を形成できる。本発明組成物が上記格別の効果殊にその適用により優れた化学メッキ感受性を有し、密着性に富む金属導体被膜を形成できる理由は、尚明らかではないが、以下の如きであると考えられる。即ち本来セラミツク表面には微細な凹凸があり、本発明組成物をこれに施工する時には、該組成物は上記セラミツク表面の微細凹部にまで毛細管現象により浸透する。これを加熱する時には、組成物中の有機ジヒクル又は

特開明58-189365(2)

充分に満足できる密着力を有する金属導体被膜が形成されることを見い出した。また上記金属パラジウム微粉末に代え有機溶媒に溶解したパラジウム化合物を用いる場合も、上記と同様の結果が得られることを見い出した。

本発明は上記新しい知見に基づいて完成されたものである。

即ち本発明は

(a)有機溶媒に可溶であるか又は粒径 $0.5\ \mu\text{m}$

以下のパラジウム及びパラジウム化合物から選択された少なくとも1種の触媒金属 $0.01\sim 2.5$ 重量%

及び

(b)上記触媒金属を溶解乃至分散させる有機溶媒もしくは有機ジヒクル $7.5\sim 99.99$ 重量%

から成りセラミツク基材上に化学メッキにより金属導体被膜を形成させるための化学メッキ用

有機溶媒の蒸発により又はこれと共にパラジウム化合物が分解、酸化され、化学メッキ感受性を有する金属パラジウム又は酸化パラジウムとなる。之等は上記微細凹部に残留又は析出し、セラミツク基材表面に優れたメッキ感受性を付与する。引き続く化学メッキによれば、上記化学メッキ感受性部分にメッキ金属が析出し、投着効果（アンカー効果）により、極めて優れた密着性を有する金属導体被膜が形成される。上記のように本発明組成物の適用によれば、セラミツク基材と化学メッキによる析出金属被膜との間には、ガラス層や樹脂層は介在されず、単に酸化パラジウム又は金属パラジウムの不連続な非常に薄い層が存在するのみであり、これに基づいて本発明では以下のような優れた効果も亦発揮される。

1) 従来公知の組成物のようにバインダーとして用いられ、セラミツク基材と析出金属被膜との間に介在されるガラス層や樹脂層による製品の

耐薬品性、耐溶剤性、耐熱性等の低下のおそれがない。

2) 上記介在層は例えば得られる製品を電子部品等として用いる場合、その誘電率や絶縁抵抗性等に悪影響を及ぼすおそれがあるが、本発明ではかかるおそれも全くない。

3) 上記介在層中への触媒金属の埋没による化学メッキ感受性低下の弊害はなく、従つて用いられる触媒金属の実質的にすべてが化学メッキ用触媒として有効に利用される。これは触媒金属の使用量を非常に少量とできるものであり、製品コストの低廉化に役立つ。

いずれにせよ本発明の化学メッキ用アンダーコート組成物は、その特有の組成に基づいて従来例を見ない非常に優れた諸効果を奏し得るものであり、極めて有用性の高いものである。

本発明組成物を適用できるセラミックスは、上記したようにその表面に微細凹凸を有するものであ

ステアリン酸パラジウム、シユリ酸パラジウム、マロン酸パラジウム等の有機酸塩；塩化パラジウムのジエチレントリアミン錯体、ジメチルグリオキシム錯体、パラニトロソジメチルアセリル錯体等の有機錯体；塩化パラジウム、硝酸パラジウム、酸化パラジウム等の無機パラジウム化合物を例示できる。之等のうち金属パラジウム及び無機パラジウム化合物の多くは、通常有機溶媒に不溶乃至難溶であり、 $0.5\ \mu\text{m}$ 以下の微細粒子として本発明に利用される。かかる不溶性パラジウムの微細化は、通常の方法により例えば溶媒溶液中に微細粒子を析出させる方法により行なわれる。また上記有機酸塩、有機錯体及び無機パラジウム化合物の一部は、通常有機溶媒に可溶であり、之等は通常入手される粒度のまま本発明に利用できる。

上記パラジウム及びパラジウム化合物は1種単独でも、また2種以上混合しても本発明に利用することができる。その配合量は、組成物中に0.01

重量%に制限はなく、通常の各種酸化物、塩化物、炭化物、硼化合物等の焼結体又はパイロセラム、シリコン等の結晶化ガラスであればよいが、非晶質のガラスは除外されるものとする。上記セラミックス(焼結体)の具体例としては、例えば、アルミナ、ムライト、ジルコニア、ベリリヤ、ホルスチライト、ステアタイト、フェライト等の酸化物系セラミックス、チタン酸バリウム、チタン酸ジルコン酸鉛等の誘電体セラミックス、窒化硼素、窒化硅素、炭化硅素、硼化チタン等及び之等セラミックスと金属とを組み合わせたリーメットを例示できる。

本発明組成物の一方の成分とするパラジウム及びパラジウム化合物は、有機溶媒に可溶であるか又はその粒径が $0.5\ \mu\text{m}$ 以下であることが重要である。かかる成分の具体例としては、パラジウムブラック、パラジウムスポンジ等の金属パラジウム；酢酸パラジウム、プロピオン酸パラジウム、

～2.5重量%となる範囲とされる。これが0.01重量%未満では、得られる組成物のメッキ感受性が低下し、これを基材に適用後化学メッキを行なう際金属の析出が不充分となる。また2.5重量%を超えて用いる場合、高価であるばかりかむしろこれを適用した基材上への化学メッキによる析出金属の密着性が低下する。上記範囲内において特に金属パラジウム微粉末は、少量用いるのが好ましく、有機溶媒可溶性のパラジウム化合物は比較的多量、通常約0.1重量%以上用いられるのが好ましい。

また本発明組成物を構成する他方の成分である有機溶媒及び有機ビクルとしては、上記触媒金属を溶解乃至分散させ得る限り特に限定はなく、通常印刷インキ分野や塗料分野で慣用される各種のものを使用できる。代表的有機溶媒としては、例えばフチルカルビトール、フチルカルビトールアセテート等のセロソルフ系溶媒、バインオイル、

ターピネオール等の天然有機溶媒、ジクロロメタン、アセトン、アセトニトリル、ジエチルエーテル等の合成有機溶媒を例示できる。また有機ビヒクルとしては、例えばメチルメタクリレート、ブチルメタクリレート等のアクリレート、エチルセロロース、ニトロセルロース等のセルロースや、之等をモノマーとする樹脂又はポリアミド、ポリビニルピロリドン、ポリビニルブチラール等の他の樹脂を、上記有機溶媒に溶解したものを例示できる。上記樹脂の有機溶媒溶液は、通常樹脂分を約40重量%前後迄の濃度で含有しているのが好ましい。

上記有機溶媒もしくは有機ビヒクルは、本発明組成物中に75~99.99重量%となる範囲で配合され、本発明所期の効果を奏する組成物を提供します。

本発明組成物は、上記二成分を単に混合するのみで容易に施工容易な液状形態に調整される。そ

うに加熱されこれにより有機溶媒の蒸発除去、有機ビヒクル中の樹脂分の分解除去及び場合により、触媒金属成分の加熱分解や酸化等が行なわれる。上記加熱温度は組成物を構成するパラジウムの有機塩または、触媒の種類によつて異なるが通常150℃以上とされるのがよい。上記加熱温度の上限は、セラミック基材が変形等を起さない温度とすることができ、特に本発明組成物は例えば1100℃程度の温度で加熱（焼成）しても、化学メッキ感受性及び密着性の劣化は全く認められない利点がある。通常このような高温に加熱する必要はなく、約200~600℃程度の加熱が好ましく実施される。

上記本発明組成物の加熱焼成被膜上への化学メッキによる金属被膜の形成は、常法に従い上記焼成被膜を形成された基材を通常の化学メッキ液に浸漬することにより容易に実施できる。用いられる化学メッキ液としては、広く各種の浴がいずれ

の基材への施工は、周知の方法により行ない得る。代表的な施工方法としては、例えばスクリーン印刷法、筆塗り法、スプレーによる散布法、浸漬法等を例示できる。特にスクリーン印刷法等による時は、基材の任意の箇所（所望の図柄、模様等）を印刷でき、この印刷面にのみ引き続く化学メッキにより鮮明にメッキ被膜を形成できる。また上記各種方法に従い施工される本発明組成物の基材への適用量はこれを施工後露表面に引き続く化学メッキにより金属析出被膜を形成できることを前提として特に制限はなく、上記組成物を構成する、各成分の濃度、量、施工方法等により適宜決定される。通常基材100㎠当たり0.1g以下の組成物量とするのがよく、これは通常該組成物を施工後の乾燥膜厚が約0.001~0.01μmとなる量に相当するがこの被膜は連続した被膜である必要はない。

上記施工後、本発明組成物は、通常の方法に従

も使用でき、例えば代表的には還元剤として次亜リン酸ソーダを添加した酸性またはアルカリ性無電解ニッケルメッキ浴、ソジウムボロンハイドライドで代表される硼素系還元剤を使用した、無電解ニッケルまたは無電解銅メッキ浴、ホルマリンを還元剤とする無電解銅メッキ浴等が挙げられる。

以上の通り本発明組成物を用いる場合には、セラミック基材表面に任意の所望する図柄及び模様の各種の金属導体被膜を化学メッキにより容易に均一に析出せしめ得る。また、該析出金属導体被膜の基材との密着力は、従来例を見ない極めて強固なものである。さらに基材表面と該析出金属被膜との間には、極薄い酸化パラジウムまたは金属パラジウムの不連続の被膜が存在するのみでセラミック基材上に金属導体被膜が密着しているのと同様である。しかも本発明組成物の施工は非常に簡便であり、焼成温度も特に限定されず作業効率が良い。従つて本発明組成物の利用によれ

ばセラミツクの部分金属化や抵抗体、電子回路、コンデンサーの電極等の製造を短時間で容易迅速に行なうことができ、しかもこれら金属被膜部分を鮮明且つ均一なものとする事ができる。

以下実施例を挙げ本発明を更に詳しく説明する。

実施例 1

粒径 $0.5 \mu\text{m}$ 以下のパラジウムブラック 0.1 重量部を印刷インク用オイル（ニトロセルロース 5 重量%とタービネオール 9.5 重量%とから成る）99.9 重量部に充分に混合してペースト状の本発明組成物を得た。

このペーストをアルミナセラミツクス上に 300 メッシュスクリーンにてスクリーン印刷（厚み約 $5 \mu\text{m}$ ）し、自然乾燥後、電気炉中で焼成（350℃、10分）した。焼成試料片を化学ニッケルメッキ液（商品名「トツブニコロン #50」、奥野興業工業株式会社）中に 90℃で 15 分間浸漬してメッキした。メッキ膜にリード線（直径 0.65 mm

つた。

実施例 4

プロピオン酸パラジウム 0.1 重量部をブチルカルビトールアセテート 99.9 重量部に充分混合し液状の本発明組成物を得た。

この液を、チタン酸バリウムを主成分とする誘電体セラミツクス上に筆塗りにて塗布（塗膜厚約 $5 \mu\text{m}$ ）し、溶剤を乾燥後、180℃で 40 分間焼成した。次いでこの試料片を化学銅メッキ液（商品名「UPC カッパース」、奥野興業工業株式会社）中に 50℃で 20 分間浸漬してメッキした。得られたメッキ被膜につき実施例 1 と同様にして密着強度を測定した結果密着強度は、2.0 kg/cm²であつた。

実施例 5

塩化パラジウム 1 モルと、ジエチレントリアミン 1 モルとからなるパラジウムの錯体 0.5 重量部と印刷インク用オイル（エチルセルロース 1.5 重

の銅線）を、ハンダ付けし、基板に対し垂直方向に引張り、密着強度を測定したところ 1.9 kg/cm²であつた。

実施例 2

酢酸パラジウム 1 重量部を上記実施例 1 で用いたと同一の印刷インク用オイル 9.9 重量部に十分混合し、ペースト状の本発明組成物を得た。

このペーストをステアタイトセラミツクス上に実施例 1 と同様にしてスクリーン印刷し、溶剤乾燥後、電気炉中で焼成（400℃、2分）した。焼成した試料片上に実施例 1 と同様にして化学ニッケルメッキし、メッキ膜にリード線（直径 0.65 mm の銅線）をハンダ付けし、基板に対し垂直方向に引張り、密着強度を測定したところ 2.3 kg/cm²であつた。

実施例 3

実施例 2 と同様にして焼成温度を変えて（1000℃、1分）みた結果、密着強度は 2.1 kg/cm²であつた。

量%とブチルカルビトールアセテート 8.5 重量%とから成る）99.5 重量部を充分混合してペースト状の本発明組成物を得た。

このペーストを実施例 1 と同様にしてフエライト上にスクリーン印刷後、乾燥、焼成し、化学ニッケルメッキを施し、リード線をハンダ付けし、密着強度を測定した所、密着強度は 2.0 kg/cm²であつた。

実施例 6

パラジウムのジメチルグリオキシム錯体 3 重量部とタービネオール 9.7 重量部とを充分混合し、液状の本発明組成物を得た。

この液をアルミナセラミツクス上に筆塗りにて塗布し、溶剤乾燥後 800℃で 1 分間焼成した。次いでこの基板に、実施例 4 と同様にしてメッキを行なつた所、密着強度は 2.2 kg/cm²であつた。

比較例 1

ステアリン酸パラジウム 40 重量部と実施例

特開昭58-189365(6)

手続補正書(自発)

昭和57年6月14日

特許庁長官殿

1. 事件の表示

昭和57年特許願第71997号

2. 発明の名称

化学メツキ用組成物

3. 補正をする者

事件との関係

特許出願人

奥野製薬工業株式会社

代理人 弁理士 三 枝 英 二

4. 代理人

大阪市東区平野町2の10 平和ビル内 電話06-203-0941(代)

(6521) 弁理士 三 枝 英 二

5. 補正命令の日付

自発

6. 補正により増加する発明の数

57.6.16

出願第二種

小意

7. 補正の対象

明細書中発明の詳説を説明の項

8. 補正の内容

別紙添附の通り

補正の内容

- (1) 明細書第12頁第14～17行「するのがよく、……はない。」とあるを「するのがよい。」と訂正する。

(以上)